ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

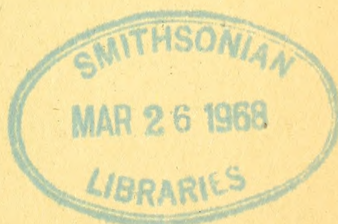
Director: Cap. de Navío (R.) EMILIO L. DIAZ

SEPTIEMBRE-OCTUBRE 1967 — Entregas III-IV — TOMO CLXXXIV

SUMARIO

BUENOS AIRES
Avda. Santa Fe 1145

1967



SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

ADVERTENCIA. — Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. Art. 10 del Reglamento de los « ANALES » (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de Septiembre de 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los « Anales », serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director.

Impreso en Imprenta Coni - Perú 684 - Buenos Aires - República Argentina

SERIE I, CIENCIAS, Nº 12

LA ACTIVIDAD EN LAS ZONAS MESOSISMICAS DEL TERRITORIO ARGENTINO

EL TERREMOTO DE SANTA ROSA (LA PAMPA) DEL 28 DE OCTUBRE DE 1965

POR FERNANDO VOLPONI[1] Y EMILIANO APARICIO[2]

RESUMEN

El reciente terremoto sentido en Santa Rosa y poblaciones vecinas de la Provincia de La Pampa (28 de octubre de 1965), llamó nuevamente la atención de geólogos y geofísicos sobre la actividad sísmica de las llanuras argentinas que están lejos de las zonas cordilleranas, decididamente activas. A los efectos de aportar datos, en este trabajo, se vuelven a considerar algunos de los más significativos movimientos sísmicos que se han producido en los últimos tiempos, en las mencionadas llanuras, también se analiza su probable relación con los sistemas de fallas que dominan en ellas. El sismo de Santa Rosa fue registrado en dos estaciones del Instituto Sismológico Zonda de San Juan dependiente de la Universidad Nacional de Cuyo, y su magnitud fue calculada en 4,6 de la escala de Richter.

SUMMARY

In this paper we are considering the seismic activity of the supposed quiet plains which are far from the Andes, on the East side of the Argentine Territory. The recent earthquake of Santa Rosa (La Pampa prov.) of October 28, 1965 took the attention of geologists and geophysicists on that problem. To gather information we consider again the more important historic earthquakes that shock the zones. Also we are trying to relate the seismic events with known fault systems. The Santa Rosa earthquake has been recorded in San Juan at two station of the Seismological Institute of the National University of Cuyo. The Richter magnitud has been calculated and reached de value of 4,6.

[1] Director del Instituto Sismológico Zonda de la Universidad Nacional de Cuyo. Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

[2] Profesor de Geología en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Cuyo.

1. — INTRODUCCION

El terremoto del 28 de octubre de 1965, que fue sentido intensamente en las ciudades de Santa Rosa, Anguil y Toay de la provincia de La Pampa, puso nuevamente de actualidad el problema de la actividad telúrica de las zonas mesosísmicas del territodio argentino. Llamamos zonas mesosísmicas a las que se encuentran lejos de la Cordillera (madre de casi toda la actividad de nuestro país), que se extienden hasta los límites orientales del territorio nacional, y comprenden la llamada llanura chacobonaerense y el Este de la Patagonia. En estas zonas se producen muy pocos terremotos, si se comparan con los que tienen lugar en las provincias cordilleranas, pero su actividad *no es nula*. Por consiguiente tenemos la necesidad de investigar estas zonas con la misma preocupación que lo hacemos en las otras.

Como en las zonas mesosísmicas los terremotos grandes se producen con intervalos de tiempo de muchos años, sucede que, pasado el momento crucial del fenómeno, la gente va poco a poco olvidándose del mismo y muy pronto todo queda como si nunca hubiese ocurrido nada, ni el recuerdo del hecho queda. Que realmente ha sucedido así en el pasado nos lo confirman observaciones geológicas hechas en el terreno en los mismo lugares donde los sismos han sucedido. En las zonas sísmicas, los habitantes no se pueden olvidar el carácter inestable del suelo sobre el cual habitan.

El reciente terremoto de Santa Rosa pertenece a esa clase de fenómenos raros que esporádicamente suceden en las zonas poco activas. Por eso su estudio tiene un interés especial.

2. — ANTECEDENTES GEOLOGICOS

Conocidas son las condiciones tectónicas que imperan, en general en las Sierras Pampeanas, y en particular en las Sierras de Córdoba y en regiones vecinas.

Las Sierras de Córdoba, como parte integrante del basamento cristalino han sufrido durante la orogenia andina y particularmente con los movimientos de la Tercera Fase y sus manifestaciones tardías durante el Cuartario, intensa fracturación meridional o submeridional y un movimiento diferencial de bloques. Tales fractu-

ras han creado, como consecuencia, la región oriental deprimida de nuestro país, limitada al Oeste por el bloque ascendido de las Sierras de Córdoba; entre éstas por el Oeste, y las líneas estructurales de dirección meridional que cortan el basamento en las provincias de Corrientes y Entre Ríos, se encuentran hundidos, a profundidades variables, bloques del basamento cristalino proterozoico, y acompañados por sedimentos paleozoicos y mesozoicos, a los que se han sumado luego de los movimientos tectónicos principales, los tan conocidos depósitos sedimentarios pampeanos de amplia distribución en toda la llanura oriental argentina.

Tales bloques han sufrido en los últimos tiempos del Terciario y Cuartario distintos movimientos ,algunos de hundimientos, como el que se produjo durante el Pleistoceno, en que bloques hundidos a la longitud del río Paraná, dieron lugar a una ingresión marina desde el Atlántico, que dejó sus vestigios en las márgenes del mismo.

Stappenbeck (3) quien ha estudiado la llanura pampeana, ha trazado en esta región una serie de fracturas comprobadas en superficie, y supuestas. Si observamos en un mapa la ubicación de las mismas, y admitimos la supuesta prolongación meridional de ellas, concluiremos que, sin ninguna duda, las mismas deben afectar el subsuelo de la región pleistosista del terremoto de Santa Rosa señalada en la figura 1.

En consecuencia este terremoto habría sido provocado por el movimiento de este juego de fracturas principales que se prolonga desde el norte, acompañadas por el movimiento de otras fallas reactivadas en esta oportunidad.

3. — ANTECEDENTES HISTORICOS

a) El Temblor de Buenos Aires del 4 de Junio de 1888.

Difícilmente se encontrará hoy en Buenos Aires una persona que piense en la posibilidad de que la Capital de la República se vea repentinamente sometida a las sacudidas de un temblor con epicentro cerca de la misma ciudad, no obstante tal cosa ya ha sucedido, y no hace mucho tiempo. En efecto, podemos leer en un substancioso trabajo del Dr. Florentino Ameghino (1): "El fuerte movimiento ondulatorio que se hizo sentir en ambas márgenes del Plata la noche del 4 de junio de 1888. . ." lo que nos hace ver que tal posi-

bilidad no es extraordinariamente remota. Sigue luego el Dr. Ameghino con detalles muy minuciosos explicando la relación que el movimiento sísmico tuvo que haber tenido con una falla geológica, por él mismo descubierta pocos años antes. Se trata de la Falla que sigue el curso del río Paraná hasta más allá de Corrientes... Más adelante expresa que: "...el movimiento se ha manifestado más intenso entre las ciudades de La Plata y Campana" y que fue sentido en Rosario y en Paraná, ambas sobre el curso del río. No

Fig. 1. — En esta fotografía hemos marcado el límite estimado de la zona pleistosista. La intensidad del movimiento en el interior de dicha area fue de grado V de la escala Mercalli.

dice en su trabajo, qué efectos ha producido el sismo en las construcciones de la Capital, si ha causado daños o no, ni si tuvo otras consecuencias. Pero podemos pensar que no deben haber sido importantes, pues de haberlo sido difícilmente habría dejado de citarlas. Hoy vemos las consideraciones de Ameghino como muy acertadas y poco es lo que podríamos agregar si pretendiéramos ampliar la explicación del fenómeno.

Haciendo una comparación con el último terremoto de La Pampa, podemos decir (basándonos en la extensión de la zona pleistosistas), que la magnitud del temblor de Buenos Aires del 4 de junio de 1888, debe haber sido algo mayor, tal vez próxima al valor

5 de la escala de Richter, pero que la intensidad del movimiento no puede haber pasado del grado V de la escala de Mercalli, pues de otro modo los daños habrían sido considerables.

b) El Terremoto de Sampacho, 10 y 11 de Junio de 1934.

La ciudad de Sampacho, provincia de Córdoba, se encuentra un poco más al oeste de Santa Rosa. Fue sacudida muy intensamente por una serie de terremotos que empezaron casi a la medianoche del día 10 de junio (1934), y se prolongaron por casi todo el día siguiente. Durante ese día 11 se contaron más de 100 réplicas. Hace poco más de 30 años que ha sucedido este desastre, y permanece aún fresco en la mente de muchas personas.

Hubo grandes daños materiales y víctimas; y causó sorpresa no solamente entre los pobladores en general sino también entre geólogos y geofísicos del país. Así cuenta el Dr. Olsacher (2) en su informe: "El suelo de Córdoba no había conocido hasta ese día temblores de tal intensidad". La intensidad fue de grado VIII de la escala Mercalli, y la magnitud de las dos sacudidas más grandes, que se produjeron con un intervalo de tiempo de 3 horas aproximadamente, ($23^h\,07^m$ del día 10, y $02^h\,00^m$ del día 11), alcanzó el valor 6 de la escala Richter. Esto nos habla de la importancia o seriedad que tuvo el fenómeno.

En los días siguientes se fueron produciendo otros temblores (2) en puntos no muy lejanos de Sampacho, que aparentemente tienen que haber tenido alguna relación con el primero. En el día 15, o sea 4 días después, tembló en la población de *Arias* sin que el movimiento tuviese consecuencias serias. Arias se encuentra aproximadamente a la misma latitud que Sampacho pero más al este, cerca de Venado Tuerto provincia de Santa Fe.

En enero de 1935 tembló en *Tostado*, ciudad al norte de la provincia de Santa Fe casi en el límite de la provincia de Santiago del Estero. Este tampoco ha tenido graves consecuencias y fue registrado en las estaciones sismológicas de Buenos Aires (Villa Ortúzar).

El Dr. Olsacher da una clara explicación de los sismos de Sampacho. Los considera como procesos tectónicos, resultantes de bruscos desplazamientos de los bloques del basamento en los planos de fallas. Es la misma explicación que dio Ameghino para el terremoto de Buenos Aires del 4 de junio de 1888. Por otra parte, se

trata en ambos casos, de la famosa teoría del rebote elástico, que tanta aceptación ha tenido después que Reid la aplicara en la interpretación del gran terremoto de San Francisco del año 1906.

c) El Terremoto de Río Negro del 31 de Mayo de 1960.

Otro ejemplo que merece ser citado es el terremoto que el 31 de mayo de 1960 (10 días después que comenzara la serie de los grandes terremotos del sud de Chile) se produjo en Río Negro en un punto de latitud 39,5 y longitud 65 un poco al este de Choele Choel. Este terremoto se hizo sentir en Bahía Blanca y en Mar del Plata, su magnitud fue equivalente al valor 6 de la escala de Richter, pero no tuvo serias consecuencias por haberse producido en una zona de poca población, y por haber sido muy posiblemente de foco profundo.

d) Terremotos de foco profundo.

En la llanura chacobonaerense se producen otras clases de sismos de los cuales hoy no sabemos exactamente a qué tipo de mecanismo debemos atribuir su origen. Nos referimos a los terremotos de foco profundo (profundidad mayor de 500 kilómetros) que se producen en la parte norte de la mencionada llanura comprendiendo las provincias de Santiago del Estero, del Chaco, este de Salta, y norte de Santa Fe.

Varios de estos terremotos se producen por año, y buena parte de ellos son suficientemente grandes como para que se registren en muchas estaciones sismológicas repartidas en todo el mundo. Algunas veces llegan a producir oscilaciones suaves perceptibles en el litoral bonaerense.

En el continente sudamericano tiene lugar un hecho singular; no se registran focos sísmicos en las profundidas comprendidas entre los 350 y los 500 kilómetros.

Los terremotos de foco profundo casi nunca llegan a producir daños en la superficie, pero no obstante constituyen un problema de la mayor importancia y sobre el cual muchos sismólogos están investigando.

4. — EL TERREMOTO DE SANTA ROSA (LA PAMPA) DEL 28 DE OCTUBRE DE 1965

Al anochecer del 28 de octubre de 1965 los habitantes de Santa Rosa y otras ciudades vecinas fueron sorprendidos por un fenómeno extraño en aquellas localidades, que al principio les causó no poca inquietud y alarma. Dice el Diario "La Arena" de la ciudad de Santa Rosa en su edición del día 29 de octubre: "...Exactamente a las $19^h 57^m$ se sintió un corto pero enégico temblor, acompañado de cierto ruido sordo, que en algunas casas se completó con vibración de paredes, puertas y ventanas y entrechocar bien audible de ciertos objetos". Otro diario "La Capital" de la misma ciudad, dice en la misma fecha: "...En el edificio de Correos que consta de varios pisos, cundió el pánico por momentos, lo mismo que en el Centro Cívico, en el edificio Todan y en otras casas de alto".

Con estas informaciones y otras más, recibidas directamente del Señor Intendente de la Capital de la Provincia, y del Señor Director de la Dirección Provincial de Minas, se puede estimar que la intensidad del movimiento en las ciudades de Santa Rosa, Anguil y Toay ha sido de grado V de la escala Mercalli, aproximadamente.

En la figura 1, sobre la base de los mismos datos hemos intentado trazar una línea que delimita la zona pleistosista, o zona epicentral. No nos es posible trazar otras isosístas, que delimitarían zonas de intensidad decreciente que circundarían la primera, por falta de información; pero podemos decir que la intensidad en cada lugar decrece rápidamente con la distancia a la zona epicentral.

El movimiento ha sido registrado en San Juan en las estaciones de Zonda y Pie de Palo del Instituto Sismológico dependiente de la Universidad Nacional de Cuyo. En ambos casos fue registrado en sismógrafos de período corto ($T_0 = 1$ seg.), y componente vertical, con registración sobre papel ahumado. La figura 2 muestra dos fotografías del sismograma obtenido. En la parte superior *(a)* se puede ver la llegada de las ondas longitudinales P, a las $19^h 59^m 02^s$ hora argentina de verano, o sea a las $22^h 59^m 02^s$ hora universal. En la parte inferior *(b)* se muestra la parte del sismograma que corresponde a la fase de las ondas superficiales, pero que por tratarse de un sismógrafo de período corto dichas ondas no quedan registradas en sus verdaderos valores de período y amplitud.

La llegada de las ondas transversales se produce a las $23^h\ 00^m\ 12^s$ hora universal (no se ve en las fotografías). Con la diferencia en los tiempos de llegada de estas dos fases y luego de haber adoptado una profundidad de foco compatible con las dimensiones de la zona pleistosista, hemos calculado la distancia epicentral haciendo uso de las Tablas de Jeffrey-Bullen. Nos resultó una distancia de 685 kilómetros. La distancia en línea recta entre la es-

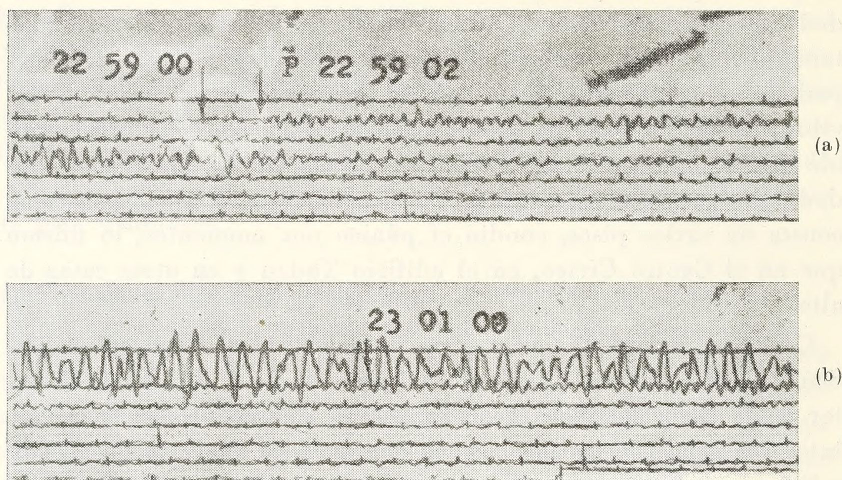


Fig. 2. — En estas fotografías se muestran partes del sismograma registrado en la estación de Zonda. (El terremoto llegó unos 10 minutos después de haber hecho el cambio de la banda de papel). En la parte de arriba se ve la llegada de las ondas P a las 22 59 02. Dos líneas mas abajo a la izquierda se ve parte del registro de un pequeño terremoto local. En la segunda foto (b) se ve la parte del sismograma correspondiente a las ondas superficiales.

tación sismológica Zonda y la ciudad de Santa Rosa, medida sobre el mapa es de 690 kilómetros. La concordancia es satisfactoria. También hemos podido calcular, con los datos anteriores, el Tiempo Origen, o sea el instante en el cual se produce el terremoto en su foco, y resultó ser a las $19^h\ 57^m\ 32^s$ hora argentina de verano. Así hemos comprobado que el dato suministrado por los diarios de Santa Rosa es bastante bueno. La magnitud, que también hemos podido calcular resultó ser igual al valor 4,6 de la escala de Richter.

Interesa este terremoto como dato estadístico. Es un fenómeno como dijimos antes, que ha ocurrido en una zona que era considerada por sus pobladores como no sísmica. Dice un párrafo de la correspondencia que hemos recibido: "...el único sitio del fe-

nómeno era esta zona donde nunca había sucedido cosa igual". Lo más probable sin embargo, es que en ese mismo lugar haya habido, en el lejano pasado, otros temblores semejantes.

Hoy los sismólogos saben muy bien que cuando se instala un sismógrafo de alta sensibilidad en una zona cualquiera supuesta tranquila, se descubre, generalmente, en ella una actividad sísmica insospechada. Generalizando, algunos dicen que hay actividad en todos los puntos donde hay sismógrafos para registrarla. Ya Ameghino sostenía que no hay punto sobre la Tierra completamente libre de movimientos sísmicos. Pero sigue siendo cierto que hay zonas mucho más tranquilas que otras.

5. — CONSIDERACIONES FINALES

Estas fragmentarias informaciones ya sirven para caracterizar más de cerca el aspecto sísmico de la parte oriental del territorio nacional. Los hechos nos dicen que no debemos dejar de prestarle atención. Obtendremos más datos en el futuro instalando nuevas estaciones de alta sensibilidad en diferentes puntos de las llanuras.

Nos parece que viene muy bien al caso aquí transcribir el párrafo final del informe del Dr. Ameghino ([1]) que dice (hablando de los detalles que correlacionan el movimiento sísmico con la falla que corre a lo largo del río Paraná): "...nos revelan también lo que sin duda es algo más desagradable, o sea que las fuerzas subterráneas que han producido la enorme hendedura en la cual ha cavado su cauce "el río" no ha desaparecido, ni han cambiado de dirección, ... están adormecidas".

6. — NOTA DE AGRADECIMIENTO

Deseamos dejar expresado aquí nuestro agradecimiento al Señor Intendente Municipal de la ciudad de Santa Rosa, Capital de la provincia de La Pampa, Don Enrique Tuban, y al Señor Director de Minas de la misma provincia, ingeniero Antonio M. Prieto, por las valiosas informaciones que nos han remitido.

Y también debemos agradecer al doctor Merle A. Tuve, director del Departamento de Magnetismo Terrestre de la Institución Carnegie de Washington que nos ha dado los sismógrafos de alta

sensibilidad que tenemos instalados en nuestras estaciones de Zonda, Pie de Palo y otras.

7. — BIBLIOGRAFIA

1. Florentino Ameghino.: *El Temblor del 4 de Junio de 1888. Sus antecedentes geológicos.* Revista del Museo de La Plata 1888.
2. Juan Olsacher.: *El Terremoto de Sampacho, (Prov. de Córdoba), del 10 y 11 de Junio de 1934.* Revista del Museo de Ciencias Naturales de Córdoba, nº 1, p 52, 1935.
3. Stappenbeck, S.: *Geologie und Grundwasserkunde der Pampa.* Stuttgard, 1926.
4. Observatorio Astronómico de la Universidad Nacional de La Plata, Boletines Sismológicos.
5. Coast and Geodetic Survey: *Preliminary Determination of Epicenters,* y *Seismological Bulletins.*

Instituto Sismológico Zonda Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Cuyo, San Juan.

San Juan, octubre 4 de 1966.

Recibido el 17 octubre 1966.

MEDIDA DE INTENSIDADES DE LINEAS Y CALCULO DE INDICES DE REFRACCION DE AMONIACO EN EL INFRARROJO LEJANO

Por EUGENE B. BRADLEY [1], ERNEST A. JONES [2]
y ENRIQUE SILBERMAN [3]

RESUMEN

Se han determinado experimentalmente las intensidades de las bandas de absorción correspondientes a transiciones rotacionales del NH_3 para valores del momento angular total comprendidos entre $J = 4$ y $J = 15$. Las contribuciones de esas bandas al índice de refracción del amoníaco en la región espectral 75-400 cm^{-1} se calcularon usando adecuadas aproximaciones de las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig. Los índices de refracción, incluyendo las contribuciones electrónicas y rotacionales, son presentados en tablas y gráficos que permiten apreciar la significativa contribución de las bandas de rotación pura.

ABSTRACT

The pure-rotation absorption intensities of NH_3 have been experimentally determined for values of the total angular momentum from $J = 4$ to $J = 15$. The contributions of these pure-rotations bands to the index of refraction of NH_3 have been calculated for the spectral region 75-400 cm^{-1}, using suitable approximations of the Kramers-Kroning dispersion relations. Refractive indices, which include electronic and pure-rotation contributions, are presented for the same spectral range. The contributions of the pure-rotation bands to the index of refraction of NH_3 are found to be significant.

[1] University of Kentucky, U.S.A.

[2] Vanderbilt University, U.S.A.

[3] Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNBA.

INTRODUCCION

Indices de refracción de gases han sido medidos en la región del infrarrojo mediano mediante prismas huecos o refractómetros interferenciales (1). Investigadores de esa misma región se han ocupado recientemente de las intensidades de las líneas de rotación en las bandas de vibración-rotación. En cambio, la medida de índices de refracción de gases en el infrarrojo lejano ha sido impedida por la falta de materiales ópticos adecuados.

La determinación de índices de refracción de gases a partir de datos de absorción es generalmente dificultosa debido a la rápida variación del coeficiente de absorción dentro del ancho espectral de la ranura. Sin embargo, cuando la relación entre el ancho medio de la línea y el espacio medio de las mismas es pequeño, puede calcularse un valor del coeficiente de absorción sobre un pequeño intervalo de frecuencias dentro de la banda y obtener así la contribución de dicha banda al índice de refracción (3).

CONSIDERACIONES TEORICAS

El campo eléctrico de una onda electromagnética monocromática plana de frecuencia ν que se propaga en la dirección x a través de un medio absorbente puede representarse mediante

$$E = E_0 e^{i\omega\left(t - \frac{n}{c}x\right)} e^{-\frac{k}{2}x} \tag{1}$$

donde $\omega = 2\pi c\nu$ (ν en cm^{-1}), t = tiempo, c = velocidad de la luz. Debido a que la onda tiene velocidad de fase $v = c/n$,

$$n = \frac{c}{v} \tag{2}$$

es, por definición, el índice de refracción del medio. La ampliación decrece debido al factor $e^{-kx/2}$ y la intensidad del haz, que es proporcional a E^2, decrece como

$$I = I_0 e^{-kx}$$

que es la ley de Beer y define el coeficiente de absorción

$$k = \frac{1}{x} ln \frac{I_0}{I} \tag{3}$$

Las magnitudes n y k no son independientes debido a que refracción y absorción son dos diferentes consecuencias de la misma interacción entre radiación y materia. Su relación está dada por las ecuaciones de Kramers-Kronig [4, 5], que pueden escribirse, cuando n es cercano a uno,

$$n_0^2 - 1 = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{k(\nu)}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu \tag{4}$$

$$k_0 = - 4 \nu^2 \int_0^\infty \frac{n^2(\nu) - 1}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu \tag{5}$$

Estas ecuaciones muestran que para calcular el valor del índice de refracción a una cierta frecuencia ν_o, deben conocerse los valores de k sobre todo el espectro. Sin embargo, el denominador $\nu^2 - \nu_o^2$ hace que sólo absorciones sobre frecuencias cercanas a ν_o contribuyan significativamente al valor de n_o. A pesar de esta afirmación general, las absorciones ultravioletas y visibles, debidas a transiciones electrónicas de las moléculas, contribuyen al índice de refracción en el infrarrojo medio y lejano debido a sus grandes valores. Sin embargo esta contribución varía lentamente con la frecuencia y puede valuarse por extrapolación de los valores medidos en el visible. La variación local se debe completamente a las bandas de vibración-rotación cercanas. Si se supone que la forma de una línea rotacional está determinada esencialmente por el ensanchamiento debido a la presión, puede deducirse una relación entre n y los coeficientes de absorción determinados experimentalmente.

La teoría cuántica de la radiación [7] da, como expresión del coeficiente de absorción k de una línea asociada con la transición entre los estados i y j:

$$k = 8 S \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) \frac{\alpha (\nu^2 + \nu_0^2)}{(\nu^2 - \nu_0^2) + 4 \alpha^2 \nu^2} \tag{6}$$

donde

$$S = \frac{2 \pi^2 N}{3 hc} \nu_0 |\mu_{ij}|^2 \frac{e^{- W_j / kT}}{\sum_j e^{- W_j / kT}} (\text{cm}^{-2}) \tag{7}$$

y N es el número de moléculas por cm^3, a es el ancho de la línea ensanchada por colisión, μ_{ij} es el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico, $\nu_o = \nu_{ij}$. S es una función de ν_o que determina la intensidad de la línea. La expresión es sólo válida si a/ν y $a/\nu_o << 1$.

La misma teoría da como contribución de una línea al índice de refracción, cuando α/ν y $\alpha/\nu_0 << 1$,

$$n - 1 = \frac{2\,S(\nu_0)}{\pi} \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu^2 - \nu_0^2) + 4\,\alpha^2\nu^2} \tag{8}$$

Si hay más de una línea en la región en estudio, el índice de refracción vale[3]:

$$n - 1 = \frac{2}{\nu^2} \int_{\substack{\text{todas las}\\ \text{bandas}}} \frac{[S(\nu_0)/\pi d]\,[(\nu_0/\nu)^2 - 1]}{[(\nu_0/\nu)^2 - 1]^2 + (2\alpha/\nu)^2}\, d\nu_0 \tag{9}$$

La contribución de regiones de integración alejadas puede computarse con

$$n - 1 = \frac{2}{\bar{\nu}_0^2 - \nu^2} \int \frac{S(\nu_0)}{\pi d}\, d\nu_0 \tag{10}$$

donde $\bar{\nu}_0$ es la frecuencia del centro de gravedad de la banda.

El cómputo de (9) requiere el conocimiento de $S(\nu_0)/\pi d$, que puede obtenerse a partir de medidas de absorción de la manera siguiente.

La absorción media sobre un intervalo de frecuencias $\Delta\nu$ que incluye una sola línea en ν_0 es

$$A = \frac{I_0 - I}{I} = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} (1 - e^{-kx})\, d\nu \tag{11}$$

donde I_0 e I son las intensidades, incidente y transmitida, respectivamente, y x es la longitud atravesada. Nielsen, Thornton y Dale han demostrado que A es independiente de la función de ranura del espectrómetro. Si se usa (6) para calcular (11), suponiendo que las líneas son angostas (α/d<<1, donde d es la distancia media entre las líneas) y que $\Delta_u << \nu$, se encuentra [3] que para espesores grandes (4 Sx/nα>3 ó 4):

$$A(\nu_0) = \frac{1}{\Delta\nu} \left(\frac{\pi}{n}\right)^{1/2} \frac{[S(\nu_0)]^{1/2}}{x\,\alpha} \tag{12}$$

Llamemos d al espaciado medio de las líneas de una banda rotacional; tomando Δ_ν=d y haciendo n=1, lo que es suficientemente exacto para nuestro propósito, la ecuación (12) da:

$$\frac{S(\nu_0)}{\pi d} = \frac{A^2(\nu_0)\,.\,d}{16\,\pi^2\,\alpha x} \tag{13}$$

El procedimiento completo para calcular n puede, por lo tanto, resumirse como sigue: $A(v_0)$ es la absorción determinada experimentalmente; la ecuación (13) puede escribirse sobre un intervalo pequeño como una función lineal y efectuar así la integración (9); la contribución de la banda se obtiene sumando sobre todos los intervalos comprendidos en ella; la contribución de las regiones alejadas se computa con (10). El ancho medio de la línea puede calcularse con [3].

$$= \frac{N\delta^2}{c}\sqrt{\frac{7.6\,kT}{2\,\pi m}}$$

Donde δ es el diámetro de la molécula y m su masa. La contribución electrónica se obtiene a partir de expresiones que se ajustan a los datos experimentales en las regiones de frecuencias más altas.

DETALLES EXPERIMENTALES

El amoníaco anhidro usado en este trabajo se obtuvo en la Matheson Co. La pureza mínima de la muestra era 99,9 %. El espectro entre 75 y 400 cm^{-1} se obtuvo en un espectrómetro Perkin-Elmer 12 C convertido en instrumento a red de difracción para el infrarrojo lejano. La celda para gases, de 9,3 cm de longitud, formaba parte integral de un sistema de transferencia armado sobre el espectrómetro de manera que la presión de la muestra pudiera ser convenientemente controlada. Los espectros se registraron a temperatura ambiente y presiones de 50, 100 y 150 mm de mercurio.

CALCULOS

Las frecuencias de las líneas se calcularon con los datos de Hamsler y Oetjen [9] y los centros de gravedad de las bandas se computaron mediante las expresiones de intensidades desarrolladas por Dennison y Hardy [10]. Los valores de las intensidades de las bandas de rotación pura se calcularon usando la ecuación (13) y las constantes reproducidas en la tabla I. Previa normalización a temperatura y presión normales, se usaron para trazar la figura 1. Los índices de refracción, graficados en la figura 2 y tabulados en la tabla II, incluyen la contribución de la banda respectiva, la de todas las bandas de rotación pura estudiadas y la contribución

electrónica obtenida mediante la expresión dada en la "International Critical Tables".

TABLA I

Constantes usadas para el cálculo de índices de refracción del NH_3

J	d/α	$\bar{\nu}_0$ (cm^{-1})	δ (Å)	x (cm)	S/πd (cm^{-1})
4	4.0	79.6	2.368	9.3	0.0027 A²
5	3.6	98.9	»	»	0.0025 »
6	8.2	118.8	»	»	0.0056 »
7	7.9	138.2	»	»	0.0054 »
8	8.1	157.8	»	»	0.0055 »
9	8.6	177.0	»	»	0.0058 »
10	9.3	196.2	»	»	0.0063 »
11	10.4	215.2	»	»	0.0071 »
12	11.6	234.0	»	»	0.0078 »
13	13.6	252.4	»	»	0.0092 »
14	15.8	271.1	»	»	0.0108 »
15	16.4	289.4	»	»	0.0111 »

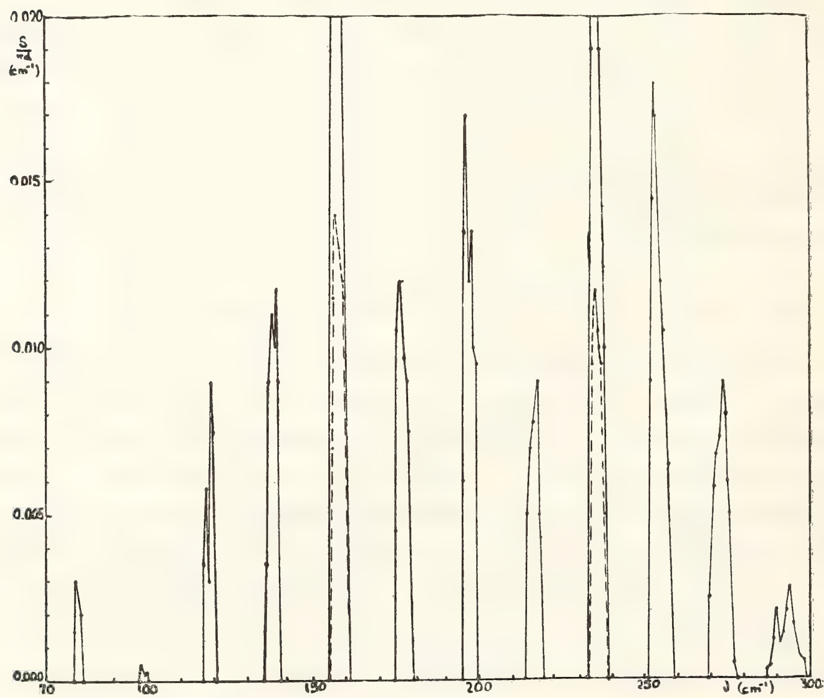


Figura 1

TABLA II

Indices de refracción del amoníaco

J	ν (cm⁻¹)	(n−1) ×10⁶	J	ν (cm⁻¹)	(n−1) ×10⁶
4........	75.0	1126.0	6........	108.4	429.0
	76.0	1463.0		110.4	436.0
	76.4	1706.0		112.0	443.0
	77.0	2385.0		113.2	451.0
	77.4	4000.0		114.0	458.0
	77.6	4531.0		115.2	476.0
	77.8	6961.0		116.0	501.0
	78.0	18660.0		116.4	532.0
	78.2	—3874.0		116.8	576.0
	78.6	—13631.0		117.6	477.0
	79.0	—4000.0		118.8	483.0
	79.6	—1410.0		119.6	366.0
	80.2	0.0		120.0	294.0
	81.0	—175.0		120.4	258.0
	82.0	—73.0		120.8	285.0
	83.0	0.0		121.6	345.0
	84.0	188.0		122.8	378.0
	87.0	211.0		124.0	394.0
	88.0	407.0		126.0	411.0
	89.2	407.0		128.0	423.0
5........	89.2	409.0	7........	128.0	423.0
	91.0	409.0		129.6	428.0
	92.0	410.0		130.4	431.0
	93.0	411.0		131.2	433.0
	94.0	412.0		132.4	437.0
	95.0	414.0		134.0	453.0
	96.0	415.0		134.4	455.0
	97.0	417.0		134.8	456.0
	97.4	420.0		135.6	457.0
	97.8	425.0		136.8	318.0
	98.0	427.0		137.2	298.0
	98.2	425.0		137.6	335.0
	98.4	419.0		138.4	351.0
	98.6	415.0		139.6	282.0
	99.2	411.0		141.2	352.0
	100.2	410.0		142.0	368.0
	102.0	417.0		143.0	389.0
	104.0	420.0		145.2	415.0
	106.0	424.0		146.6	421.0
	108.0	425.0		147.6	432.0

TABLA II (Cont.)

J	ν (cm⁻¹)	(n−1) × 10⁶	J	ν (cm⁻¹)	(n−1) × 10⁶
8.......	147.6	432.0	10.......	187.6	350.0
	150.0	463.0		192.0	367.0
	151.2	485.0		194.0	380.0
	152.0	505.0		194.8	413.0
	152.8	531.0		195.2	389.0
	153.6	570.0		195.6	232.0
	154.4	646.0		196.0	—760.0
	155.2	758.0		196.4	—392.0
	156.0	802.0		196.8	754.0
	156.8	653.0		197.2	652.0
	157.6	421.0		197.6	—16.0
	158.4	300.0		198.0	283.0
	159.2	136.0		198.4	264.0
	160.4	—49.0		198.8	250.0
	161.6	150.0		199.2	183.0
	162.8	230.0		199.6	242.0
	164.0	270.0		200.4	301.0
	165.6	303.0		202.0	334.0
	167.2	326.0		204.0	352.0
	168.0	335.0		207.0	370.0
9.......	168.0	335.0	11.......	207.0	370.0
	169.6	356.0		211.0	450.0
	172.0	386.0		213.0	479.0
	173.2	411.0		213.8	446.0
	174.0	441.0		214.2	—505.0
	174.4	472.0		214.6	787.0
	174.8	518.0		215.0	666.0
	175.2	513.0		215.4	492.0
	175.6	499.0		215.8	735.0
	176.0	469.0		216.2	738.0
	176.4	425.0		216.6	784.0
	176.8	371.0		217.8	1485.0
	177.6	309.0		218.2	6467.0
	178.0	280.0		218.6	4754.0
	178.8	218.0		219.0	—1097.0
	179.6	198.0		219.8	—398.0
	180.8	282.0		221.4	135.0
	182.0	311.0		222.2	200.0
	183.2	327.0		224.2	300.0
	187.6	350.0		226.2	384.0

TABLA II (Concl.)

J	ν (cm^{-1})	(n − 1) × 10^6	J	ν (cm^{-1})	(n − 1) × 10^6
12......	226.4	384.0	14.......	263.4	326.0
	227.4	392.0		264.4	431.0
	228.4	401.0		265.4	532.0
	229.4	412.0		266.4	900.0
	230.4	427.0		267.4	1030.0
	231.4	451.0		267.9	1350.0
	231.9	470.0		268.4	2020.0
	232.4	503.0		268.9	4820.0
	232.9	561.0		269.4	890.0
	233.4	575.0		269.9	—3650.0
	233.9	564.0		270.4	—400.0
	234.4	528.0		271.9	—180.0
	235.4	390.0		273.4	128.0
	236.4	273.0		274.9	290.0
	237.4	189.0		276.9	310.0
	238.4	160.0		277.9	320.0
	239.4	241.0		278.9	323.0
	240.4	281.0		279.9	225.0
	242.4	318.0		280.0	327.0
	244.9	348.0		281.9	328.0
13.....	244.9	348.0	15.......	281.9	328.0
	246.4	360.0		283.9	332.0
	247.9	374.0		285.9	337.0
	249.4	397.0		287.9	346.0
	250.4	427.0		288.9	349.0
	250.9	466.0		289.9	343.0
	251.4	488.0		290.9	334.0
	251.9	494.0		291.9	341.0
	252.4	486.0		292.9	340.0
	253.4	358.0		293.9	331.0
	254.4	305.0		294.9	324.0
	255.4	270.0		295.9	321.0
	256.4	239.0		296.9	322.0
	257.4	224.0		297.9	325.0
	257.9	229.0		299.9	329.0
	258.9	271.0		320.9	344.0
	259.9	292.0		340.9	349.0
	260.9	305.0		360.9	352.0
	262.4	319.0		380.0	354.0
	263.4	326.0		400.0	356.0

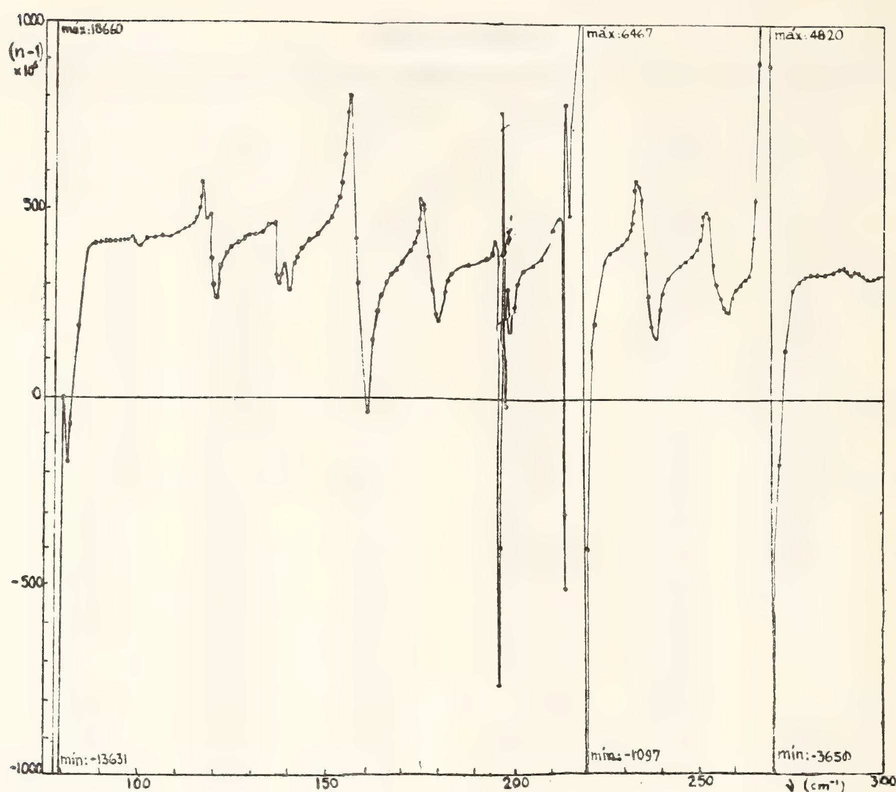


Figura 2

DISCUSION

El índice de refracción de moléculas polares en el infrarrojo lejano ha sido anteriormente determinado por extrapolación de la contribución electrónica hacia mayores longitudes de onda. Sin embargo, sin el conocimiento experimental de las intensidades de las líneas de absorción en la región de rotación pura, la extrapolación no es un procedimiento válido; la rotación del momento dipolar eléctrico permanente contribuye a los valores del índice de refracción en el infrarrojo lejano.

Las contribuciones al índice de refracción del NH_3 se calcularon para las frecuencias de las bandas de rotación pura y frecuencias vecinas a las mismas en las siguientes aproximaciones: 1) las contribuciones de las transiciones electrónicas y la respectiva banda de rotación pura; 2) las contribuciones anteriores más las de una

banda de rotación pura a cada lado de la banda elegida, y 3) las contribuciones anteriores más las de todas las otras nueve restantes bandas de rotación pura estudiadas.

En el primer caso el valor de la contribución electrónica se altera notablemente en las resonancias y en sus vecindades. Los cálculos hechos para el segundo caso demuestran que las mayores contribuciones en la región ocupada por una banda siguen siendo las consideradas en la primera aproximación. Las contribuciones de las bandas vecinas sólo afectan la quinta o sexta cifra decimal, aunque bandas muy fuertes adyacentes a la banda considerada afectan sensiblemente los valores del índice de refracción en las frecuencias abarcadas por la banda. Los cálculos para el tercer caso demuestran que para obtener valores consistentes entre bandas deben considerarse las contribuciones de todas las absorciones en la región de interés.

La contribución electrónica puede representarse por una línea recta paralela al eje $n=o$ y ordenada aproximadamente igual al valor medio de la ordenada entre anomalías.

Los valores del índice de refracción para frecuencias situadas entre las de transiciones de rotación pura son influenciados por las contribuciones de las bandas vecinas, como lo demuestran las variaciones de n en las regiones en que no hay absorción. Dentro de la resonancia, la contribución de las bandas vecinas puede determinar si la velocidad de fase llega a ser mayor que c a determinada frecuencia. Ello puede verse en los valores computados de n para $J=8$, $J=10$ y $J=11$. Más aún, las bandas vecinas afectan el intervalo de frecuencias en que la velocidad de fase permanece mayor que c. Los valores computados muestran este efecto para $J=4$, $J=7$, $J=10$ y $J=14$.

Los contornos del espectro de dispersión muestran los efectos de: 1) la resolución limitada, 2) el desdoblamiento por inversión. La limitación de resolución, debida a la falta de energía, es más visible para $J=4$, 8, 9, 12, 13 y 14. Las correspondientes bandas de absorción fueron obtenidas lejos del ángulo óptimo de la red y el ancho de ranura espectral tuvo que aumentarse para obtener una relación señal-ruido aceptable. Dichas bandas no muestran los detalles que pudieron obtenerse en los demás casos, en que el ancho espectral de ranura pudo reducirse hasta 0,5 cm^{-1}. Las contribuciones del desdoblamiento por inversión son responsables de

los detalles del contorno que se observan en las bandas obtenidas con esa mayor resolución.

Las contribuciones de las bandas de absorción vibracionales no se han incluido en los cálculos. Las frecuencias de esas bandas son grandes y aparecen elevadas al cuadrado en el denominador de la ecuación (10) ; sus contribuciones resultan muy pequeñas comparadas con las de las absorciones electrónicas y de rotación pura. Las contribuciones de las transiciones rotacionales para $J=1$, 2 y 3 no se han incluido debido a que el número de líneas por banda y sus intensidades, son tales que sus contribuciones en la región espectral considerada son pequeñas en comparación con las de las bandas de mayor J en la misma región.

Podría esperarse obtener un máximo del valor extremo de n para cierto valor de J. Este sería el caso para una molécula diatómica debido a que su espectro carece de los complejos efectos que aparecen en el de una molécula como el amoníaco. La distancia entre el máximo y el mínimo de n para cada valor de J está determinado por el espaciado de las líneas y por el factor estadístico de peso que tiene en cuenta el spin nuclear del átomo de hidrógeno.

Estimamos que la exactitud del procedimiento aritmético usado en el cálculo de las contribuciones de las rotaciones puras es de $\pm$ 15 % para los valores de J entre 4 y 10 y de $\pm$ 15 % para los valores 11 a 15.

Agradecimientos

Se agradece a Wendell G. Holladay y Carter Bennett las útiles discusiones sobre este trabajo, y a Edward Vondrak el tiempo dedicado a redactar los programas de cómputo usados para efectuar los cálculos.

REFERENCIAS

1. J. H. Jaffe, Refraction of Gases in the Infrared, *Advances in Spectroscopy*, (Interscience Publishers, 1961).
2. S. Kimel, Dissertation, Amsterdam, 1960.
3. M. A. Greenfield and F. W. Brown, *J. Opt. Soc. Am. 40*, 643 (1950).
4. H. A. Kramers, *Physik. Z., 30*, 522 (1929).
5. R. de L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am., 12*, 547 (1926).
6. International Critical Tables.
7. H. J. Van Vleck and V. F. Weisskopf, *Rev. Mod. Physick, 17*, 227 (1945).
8. J. R. Nielsen, V. Thoruton and E. B. Dale, *Revs. Mod. Phys. 16*, 307 (1944).
9. R. L. Hansler and R. A. Oetjen, *J. Chem. Physics. 21*, 1340 (1953).
10. D. M. Dennison and J. Hardy, *Phys. Rev. 39*, 939 (1932).

MICROVOLUMETRIA POTENCIOMETRICA DE SOLUCIONES DE GLUCOSA*

Por M. A. COPELLO y E. A. DORFMAN

RESUMEN

El método propuesto está basado en el poder reductor de la glucosa sobre las soluciones alcalinas de hexacianoferrato (III) de potasio y la ulterior valoración del hexacianoferrato (II) formado con solución valorada de diperiodato de cobre (III) y potasio.

El punto final se apreció potenciométricamente con un electrodo combinado de platino y plata-cloruro de plata.

El método es aconsejable por su sencillez y sensibilidad. La desviación típica relativa es de ± 0,009.

SUMMARY

Method proposed is based on reductive properties of dextrose on alkaline solutions of potassium hexacyanoferrate (III), and further measure of hexacyanoferrate (II) obtained after treatment with a standard solution of potassium and copper (III) diperiodate. The end point was estimated using a potentiometer fitted with a combined electrode of platinum and silver-silver chloride. Simplicity and sensibility make this method advisable. Relative standard deviation is ± 0,009.

En este trabajo estudiamos un método de determinación de glucosa utilizando sus propiedades reductoras frente al hexacianoferrato (III) de potasio y ulterior titulación del hexacianoferrato (II) formado con una solución valorada de diperiodato de cobre (III) y potasio.

La reacción entre la glucosa y el hexacianoferrato (III) de potasio fue utilizada por primera vez por Hagedorn y Jensen (1)

* Trabajo presentado en el VII Congreso Panamericano de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires 1966.

quienes valoraban el hexacianoferrato (III) en exceso por iodovolumetría usando como valorante solución de tiosulfato de sodio. Este método fue modificado por varios autores que trataron de simplificarlo y mejorar la indicación del punto final, ensayando distintas técnicas y estudiando las condiciones de la reacción.

Uno de los primeros trabajos que figura en la bibliografía es el de Ionescu-Matiu (2), quien hierve un minuto la solución alcalina del hexacianoferrato (III) con la solución del glúcido reductor; luego acidifica y valora con solución de permanganato de potasio el hexacianoferrato (II) formado. Como veremos por los resultados de nuestras experiencias el tiempo de ebullición no es suficiente; además, las soluciones diluídas de permanganato de potasio no son estables. En el trabajo citado no figuran tablas de los resultados obtenidos.

Whitmoyer (3) modifica el método de Hagedorn y Jensen valorando el hexacianoferrato (II) formado, previa acidificación, con una solución de sulfato de cerio (IV), usando un indicador de óxido-reducción para la indicación del punto final. Calentando la mezcla reaccionante a 80° C a baño de maría, el método resulta según el autor más exacto que las determinaciones colorimétricas.

Stern y Kirk (4) reducen el método a escala micrográmica, valorando cantidades de glucosa que oscilan entre 1 y 12 microgramos.

Furman y Fenton (5) valoran el exceso de hexacianoferrato (III) de potasio que no ha reaccionado con una solución valorada de sulfato de cerio (III) trabajando en atmósfera inerte de dióxido de carbono.

Friedeman, Weber y Witt (6) hacen un estudio de la reacción del hexacianoferrato (III) con los glúcidos reductores enumerando las ventajas que ofrece el hexacianoferrato (III) como reactivo en dichas volumetrías. Es un reactivo sencillo, de rápida preparación y estable. La reducción del hexacianoferrato (III) en condiciones normalizadas es proporcional al contenido del glúcido reductor de la muestra en un ámbito amplio. El producto de la reducción, el hexacianoferrato (II) no se oxida al aire.

Se puede valorar el exceso de hexacianoferrato (III) no reaccionante o el hexacianoferrato (II) formado por métodos de óxido-reducción. Estos autores calientan la mezcla reaccionante a 90° C a baño de maría durante 30 minutos y aconsejan una relación mí-

nima entre el carbonato de potasio y el hexacianoferrato (III) de potasio de 8,8 : 1.

En la literatura figuran algunos métodos con indicación electrométrica del punto final para la determinación volumétrica de glucosa. Britton y Phillips (7) realizan una volumetría potenciométrica rédox manteniendo la solución de hexacianoferrato (III) en ebullición y agregando la solución de glucosa desde una bureta; esta valoración resulta poco práctica por las dificultades técnicas. Adams, Reilley y Furman (8) valoran la glucosa por un método despolarimétrico agregando la solución de glucosa sobre la solución de hexacianoferrato (III) en ebullición; tiene el inconveniente de los métodos directos en los cuales debe regularse el tiempo total de los agregados de la solución de glucosa, y los intervalos entre los mismos. Van Pinxteren (9) titula por potenciometría el hexacianoferrato (II) con sulfato de cinc (II).

El método que proponemos valora el hexacianoferrato (II) usando una solución de diperiodato de cobre (III) y potasio. Este oxidante presenta una serie de ventajas: su alto poder de oxidación permite obtener una variación de potencial elevada en el punto de equivalencia y como consecuencia un mayor índice de agudeza y la estabilidad de las soluciones diluidas. En una solución conservada durante 8 meses no se observaron cambios significativos de la formalidad.

Este reactivo fue usado por Beck (10) para la valoración directa de soluciones de glucosa a las que oxida a la temperatura ambiente. El inconveniente que observamos en esta titulación es que en las proximidades del punto final la velocidad de reacción disminuye a límites que hacen imprecisa la ubicación de dicho punto.

Berka (11) propuso la valoración del hexacianoferrato (II) con soluciones de diperiodato de cobre (III) y potasio y viceversa en un medio de bicarbonato de potasio.

La ecuación correspondiente es:



$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Cu^{3+} \rightleftarrows Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

En un medio bicarbonatado el salto de potencial producido por el agregado de 0,01 ml de una solución de diperiodato de cobre (III) y potasio 0,03 F es alrededor de 60 mV; en cambio en un medio con carbonato de potasio es aproximadamente de 15 mV. Este método ha sido usado para contrastar las soluciones de dipe-

riodato de cobre (III) y potasio usando como patrón hexacianoferrato (II) de potasio.

Este trabajo se divide en tres partes: 1ª El estudio de las condiciones de la reacción; 2ª La valoración de soluciones de glucosa de concentración variable desde 0,25 hasta 1 mg y la 3ª La obtención de la ecuación de regresión.

1ª parte: Como se ha observado el tiempo de calentamiento y la temperatura varían de acuerdo a los autores citados; hemos efectuado valoraciones en tres series usando la misma cantidad de glucosa. Una primera serie con un calentamiento de un minuto a ebullición directa; otra con un calentamiento de 5 minutos también a ebullición directa y una tercera serie con un calentamiento de 30 minutos a baño de maría hirviendo. En cada serie se efectuaron 5 determinaciones. Los resultados obtenidos figuran en tabla I.

TABLA I

Micromoles de glucosa	1 minuto de ebullición	5 minutos de ebullición	30 minutos de baño-maría
	micromoles de $[Fe(CN)_6]K_4$	micromoles de $[Fe(CN)_6]K_4$	micromoles de $[Fe(CN)_6]K_4$
	27,0	27,7	28,4
	27,0	28,1	29,1
5,55	27,4	28,4	29,1
	27,4	28,5	29,2
	27,7	29,0	29,2
Promedio	27,3	28,3	29,0

Se decidió adoptar la técnica de los 5 minutos a ebullición por ser la diferencia con los 30 minutos poco significativa.

2ª parte: Se valoraron soluciones de glucosa que contenían cantidades variables desde 0,25 hasta 1 mg con la siguiente técnica: Se midió en un vaso de precipitados de 100 ml de capacidad 2,00 ml de solución de hexacianoferrato (III) de potasio 0,05 F, 5,0 ml de solución de carbonato de potasio 1 F y la cantidad de solución de glucosa indicada en cada caso; el volumen se llevó a 20 ml

aproximadamente, manteniéndose a ebullición suave durante 5 minutos. Luego de enfriar a la temperatura ambiente, se agregó alrededor de 5 g de bicarbonato de potasio. El hexacianoferrato (II) formado se valoró con solución de diperiodato de cobre (III) y potasio, agregada desde una microbureta de 2.000 ml graduada a 2 microlitros. El punto final se determinó potenciométricamente utilizando un electrodo combinado de platino y plata-cloruro de plata. Paralelamente se efectuó un blanco con las mismas soluciones. Los valores experimentales figuran en la tabla II.

TABLA II

Micromoles de glucosa	Micromoles de $[Fe(CN)_6]K_4$	Promedio	Desviación típica relativa
	6,77		
	6,86		
1,39	7,01	6,96	±0,009
	7,08		
	7,11		
	14,0		
	14,1		
2,78	14,3	14,3	±0,009
	14,6		
	14,6		
	27,7		
	28,1		
5,55	28,4	28,3	±0,008
	28,5		
	29,0		

3ª parte: Con los valores experimentales se calculó la ecuación de regresión que responde a la siguiente ecuación:

$$y = -0,03 + 5,12 . x$$

en la cual y representa micromoles de hexacianoferrato (II) de potasio, x representa micromoles de glucosa.

Los parámetros de la ecuación $y = a + b.x$ fueron calculados según las fórmulas:

$$a = \frac{\sum y \sum x^2 - \sum xy \sum x}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \qquad b = \frac{\sum xy - \frac{\sum y \sum x}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$$

La significación de los parámetros a y b se obtuvo por aplicación del criterio t de Student hallando que el valor de a es poco significativo y el valor b es muy significativo para una probabilidad de 0,01.

En la tabla III figuran los datos usados en estos cálculos.

En el gráfico 1 se observa la recta representada por dicha ecuación y los puntos experimentales obtenidos.

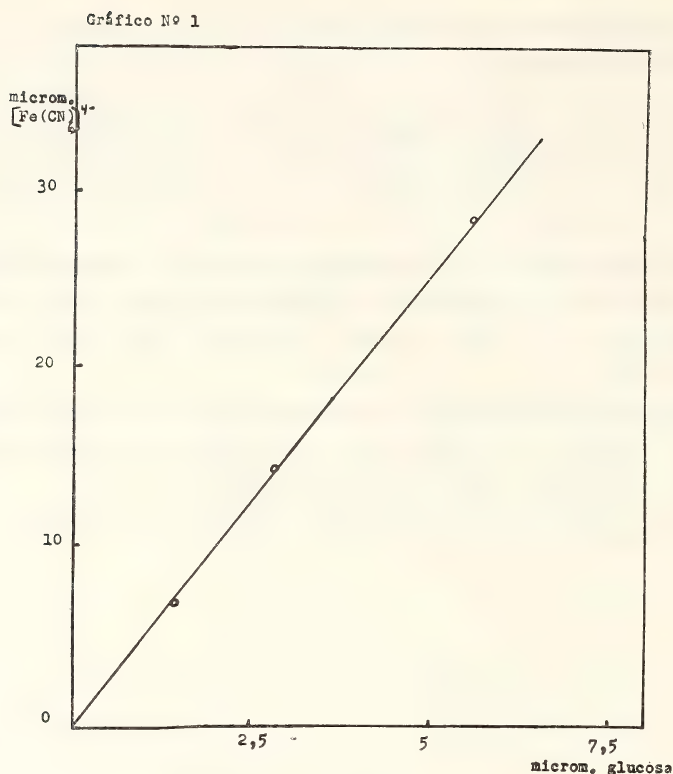
La desviación típica relativa del método es de ± 0,009.

TABLA III

x	y	x^2	xy	y^2
1,39	6,767	1,92654	9,392735	45,793642
1,39	6,859	1,92654	9,521402	47.056856
1,39	7,014	1,92654	9,735848	49,200404
1,39	7,076	1,92654	9,821627	50,071191
1,39	7,107	1,92654	9,864516	50.509449
2,78	14,03	7,70063	38,92937	196,81284
2,78	14,12	7,70063	39,18661	199,40264
2,78	14,34	7,70063	39,78684	205,57824
2,78	14,55	7,70063	40,38707	211,81892
2,78	14,65	7,70063	40,64432	214,53461
5,55	27,67	30,8136	153,6872	766,51459
5,55	28,09	30,8136	155,9170	788,93574
5,55	28,43	30,8136	157,8038	808,15118
5,55	28,49	30,8136	158,1469	811,68010
5,55	28,98	30,8136	160,8913	840,07220

$\Sigma x = 48,57$ $\Sigma x^2 = 202,20385$ $\Sigma y^2 = 5.286,13267$

$\Sigma y = 248,189$ $\Sigma xy = 1.033,71658$ $(\Sigma x)^2 = 2.359,0449$



SOLUCIONES UTILIZADAS

Solución de glucosa 0,0250 mg % en solución saturada de ácido benzoico, preparada a partir de glucosa anhidra p.a. B.D.H. de rotación específica + 52°5. Ensayada según las normas A.C.S.

Solución de hexacianoferrato (III) de potasio 0,05 F, preparada a partir de hexacianoferrato (III) de potasio p.a. ensayado según las normas A.C.S., conservada en frascos de color caramelo.

Solución de carbonato de potasio 1 F.

Solución de diperiodato de cobre (III) y potasio 0,0309 F preparada según Jensovsky ([12]), envasada en frascos de polietileno para su conservación. Se controló su título potenciométricamente usando como patrón primario hexacianoferrato (II) de potasio. El tipo primario se purificó por recristalización en agua destilada, y se lo conservó en un higrostato sobre una solución de cloruro de sodio y sacarosa, según Belcher y Nutten ([13]), asignándole la fórmula: $[Fe(CN)_6]K_4,3H_2O$.

INSTRUMENTAL UTILIZADO

Titrímetro Metrohm modelo E 366.
Electrodo combinado de platino y plata-cloruro de plata.

CONCLUSION

La utilización del diperiodato de cobre (III) y potasio como valorante en la modificación potenciométrica del método de Hagedorn y Jensen para la valoración de glucosa se considera ventajosa, por la sencillez de la técnica y la apreciación neta y sensible del punto final.

BIBLIOGRAFIA

1. H. C. Hagedorn y B. N. Jensen. Biochem. Z. *135*, 46, (1923).
2. M. Ionescu-Matiu. Bull. soc. chim· biol. *10*, 252, (1928).
3. R. B. Whitmoyer. Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. *6*, 268, (1934).
4. H. J. Stern y P. L. Kirk. J. Biol. Chem. *177*, 37, (1949).
5. N. H. Furman y A. J. Fenton. Jr. Anal Chem. *32*, 745, (1960).
6. Th. E. Friedeman, Ch. W. Weber y N. F. Witt. Anal. Biochem. *4*, 358, (1962).
7. H. T. S. Britton y L. Phillips. Analyst. *65*, 149, (1940).
8. R. N. Adams, C. N. Reilley y N. H. Furman. Anal. Chem. *24*, 1200, (1952).
9. J. A. C. Van Pinxteren. Pharm. Weekblad. *93*, 753, (1958).
10. G. Beck. Mikrochem. Acta. *35*, 169, (1950).
11. A. Berka. Chemie. (Praga). *10*, 543, (1958).
12. L. Jensovsky. Chem. Listy. *50* , 1103, (1956).
13. R. Belcher y A. J. Nutten. Quantitative inorganic analysis a laboratory manual. pag. 288, London, (1960).

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Farmacia y Bioquímica
Departamento de Química Inorgánica y Analítica

Diciembre de 1966.

CENTRALES NUCLEARES

II. LOS MATERIALES NUCLEARES NO COMBUSTIBLES

POR EL DR. ING. J-P. ROUX
Profesor de la Escuela Superior de Electricidad de París
Director Adjunto de Equipamiento de Electricidad de Francia

(Continuación) *

2.1.6. *Observaciones sobre las propiedades* (2.1.1.) *a* (2.1.5.)

a) Las propiedades generales *intrínsecas* enunciadas en los parágrafos 2.1.1. a 2.1.5. forman en total un conjunto de dependencia donde la resolución debe permitir extraer *el elemento óptimo,* bajo forma, por ejemplo, de una dosificación preferencial final. Una última corrección será posible en función del estudio de la compatibilidad del material con su cerco.

b) Es necesario no olvidar que en los metales "puros" ya citados conviene, y esto es muy importante, aumentar el margen de elección introduciendo las aleaciones, donde la compatibilidad en las fronteras, y bajo irradiación, deberá igualmente ser estudiada de una manera profunda.

c) Si se estudia sistemáticamente *la eliminación de las impurezas* (hasta una proporción admisible), se verá que su presencia provoca una pérdida seca de neutrones; es necesario, por el contrario, admitir como un principio *jamás excluir "a priori"* una aleación que se comporte como *elemento de adición de un elemento absorvente.* Esta precaución tiene su justificación en lo que ya ha sido objeto de desarrollos anteriores: importancias conjugadas de la sección microscópica de captura y de otras características puestas en juego en la utilización.

* Ver las partes del capítulo I en las entregas I-II, enero-febrero, III-IV, marzo-abril y V-VI, mayo-junio del tomo CLXXXIII; I-II, julio-agosto de 1967.

Así, las aleaciones de Σ_c, superiores a las del metal no aleado, podrán, en total, representar los compromisos de un interés superior al del metal puro correspondiente.

d) Estas condiciones prueban ampliamente que el dominio de la metalúrgica es particularmente *visitado*, y ello tanto más cuanto se incluyen los problemas específicos de las interacciones entre cuerpos (soluciones, por ejemplo).

2.1.7. *Incidencias metalúrgicas y termodinámicas del estado térmico del medio*

a) Aptitudes para la transmisión de calor

A título indicativo hemos representado en la figura 3 el paso de la temperatura a través del conjunto combustible-vaina-fluído portador de calor.

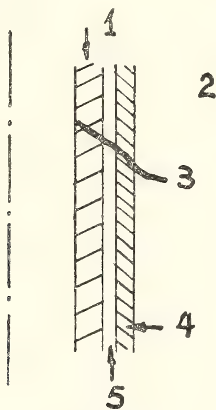


Figura 3

No se precisa la naturaleza de la zona intermedia entre combustible y vaina.

La principal cualidad que debe presentar el conjunto, desde el punto de vista térmico, es la de poder transmitir, en buenas condiciones, un flujo calorífico intenso. La temperatura media del fluído portador de calor debe ser lo más elevada posible en relación a la temperatura máxima reinante en el seno del combustible.

Conocemos la influencia de las resistencias de contacto; éstas deben ser uniformes:

1º) *en el espacio*, sino las irregularidades pueden acarrear sobrecalentamientos locales, teniendo por consecuencias posibles:

— encogimientos térmicos acrecentados;
— engrosamiento parcial del grano del metal;
— distorsiones del conjunto.

2º) *en el tiempo*, en estado permanente, no debe haber evolución:

— ni dimensional (fluencia);
— ni fisicoquímica (compuestos intermetálicos).

En estado variable se debe conservar un buen contacto y un buen comportamiento (resistencia) frente al choque térmico posible (ejemplo: cierre de urgencia).

a) Nota sobre la conductividad λ de la vaina

Hagamos abstracción de la variación de λ con la temperatura, suponiéndola fija. Si se pasa de un material puro (elemento) a una aleación, se comprueba que la conductividad térmica λ no sigue necesariamente la ley elemental de las aleaciones (supuestas binarias para simplificar).

En realidad, la variación de λ en función del título no sigue una ley lineal. Ella es susceptible de los sigiuentes pasos:

— variación continua no lineal para las soluciones sólidas;
— variación con puntos singulares para las combinaciones definidas.

En los dos casos, la conductividad de la aleación es inferior a la del metal puro, que tiene la conductividad mayor.

Por lo tanto, el hecho de que un elemento de adición haga caer la conductividad de cualquier elemento puro dado conduce a no despreciar las consecuencias de esta variación sobre la calidad de transmisión del calor.

b) Calentamiento por radiación

Los fenómenos nucleares: fisiones, decrecimiento de los productos de fisión, así como la captura de neutrones, provocan emisiones de rayos γ que tienden a producir un calentamiento del material atravesado.

El nivel de calentamiento alcanzado no tendrá efecto sensible más que a través del gradiente de temperatura . En el caso de espesores muy delgados el efecto será prácticamente despreciable.

c) Esfuerzos térmicos

En el párrafo 2.1.2. hemos bosquejado los efectos de las dilatacionees diferenciales.

Precisamos que los esfuerzos que resultan de este estado son, de hecho, prácticamente no abordables por el cálculo, dadas las siguientes condiciones capaces de aparecer en ciertos niveles de temperatura:

— a las leyes de deformación *elástica* y *plástica* se superponen para los metales presentes: combustibles y vaina (supuestos unidos, por ejemplo, por difusión) los escurrimientos viscosos, que toman un carácter preponderante;
— además, los *cambios de régimen* del reactor modifican, a veces considerable y brutalmente, la *distribución* de temperaturas en aquellos materiales, o los regímenes elásticos, plásticos y viscosos evolucionan, en consecuencia, sin que se sepan expresar las leyes transitorias (particularmente para la fluencia).

Ciertos *métodos experimentales* [1] permiten determinar los *esfuerzos* térmicos buscados, *su evolución* para las leyes temperatura-tiempo dadas y particularmente en función de las velocidades variables de crecimiento de potencia o *parada* del reactor.

Estos métodos permiten también observar el efecto sobre el material de esta fatiga muy particular que engendran los *ciclos* sucesivos de funcionamiento.

Ellos permiten definir las velocidades de disminución de potencia y parada a aplicar en la conducción normal de los reactores para evitar las condiciones de trabajo críticas.

2.1.8. *Propiedades químicas. Interacciones. Compatibilidad*

De manera general, la compatibilidad del material de vaina con las que lo rodean estará determinada por su afinidad química o metalúrgica de los materiales que están en su contacto.

Esta afinidad deberá ser definida igualmente en función de la temperatura.

La sensibilidad a la corrosión, en particular en el tiempo, deberá igualmente ser determinada.

[1] C.E.A. sobre U-Zr ligados por difusión (1953).

a) Interacciones sólido-sólido

La descripción de estas interacciones exige recurrir a la teoría de la difusión entre metales, incluyendo en particular:

— el efecto KIRKENDALL [2];
— las dos leyes de FICK [3];
— la ecuación de DARKEN, que es una transformación de la primera ley de FICK con el propósito de conducir a una expresión termodinámica correcta.

Además, cuando los diagramas de equilibrio entre diversos componentes susceptibles de difundirse uno dentro del otro son poco o mal conocidos, es sabido que se utilizan las reglas de HUMER-ROTHERY como *guía* para predeterminar si la solubilidad de un metal en otro es probable.

Limitaremos aquí este aspecto teórico, en sí mismo muy interesante, pero que no se puede desarrollar en el presente capítulo.

Tendremos en cuenta las recomendaciones hechas en el dominio de las interacciones sólido-sólido, que:

1º A veces se evitarán, a toda costa, estas últimas a fin de no obtener *compuestos intermetálicos*, malos conductores de calor, que constituirían un impedimento a la transmisión del calor. Al mismo tiempo aquello sería un serio riesgo desde el punto de vista mecánico, dada la fragilidad de esos compuestos.

2º Las metales que forman *eutécticos de bajo punto de fusión* con el combustible sólido, serán eventualmente desechados.

3º A veces, a la inversa, se *buscará la difusión* y se la provocará en un cierto grado (que no pueda evolucionar ulteriormente), que podrá en algunos casos traer consigo las siguientes ventajas:

[2] Después de un estudio de difusión de dos metales sólidos, se observa que su superficie de separación se desplaza con respecto a una señal fija ; se interpreta este fenómeno suponiendo que los dos elementos se difunden en sentido inverso con velocidades diferentes.

[3] *1ª ley :* $dq/dt = - D\, dc/dx$ donde dq/dt = cantidad de sustancia disuelta durante la unidad de tiempo a través de la unidad de superficie de un plano perpendicular a la dirección de la difusión ; $- dc/dx$: gradiente de concentración de la sustancia difusa ; D = coeficiente de difusión.

2ª ley : $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}$.

— mejora de la conducción térmica entre barras y vainas;
— seguridad de una estabilidad de formas y de dimensiones de la vaina, relativa a las barras, incluso para ciclos térmicos.

b) Interacción sólido-fluido no metálico

El fluido puede ser: gas, agua, solución acuosa.

En este caso la difusión es considerada como un fenómeno secundario, siendo en general preponderante la importancia de la corrosión.

Daremos, sin embargo, algunas nociones sobre la difusión de los gases [1] en los metales, la cual puede no ser despreciable si esos gases contienen hidrógeno.

La difusión de los gases se efectúa en los estados de átomos o de iones. Tres procesos son considerados:

1º *La adsorción activa* del gas en la superficie de entrada, es decir, con desecación de moléculas en átomos y disolución de los átomos en el metal.
2º *La difusión propiamente dicha.*
3º La "désorption", que comprende la puesta fuera de solución y la recombinación de átomos en moléculas. En particular es aplicable la primera ley de FICK.

La marcha del fenómeno está regida por el más lento de los tres procesos. Aquí el estado superficial, el estado estructural, las impurezas, tienen su importancia en el caso particular de la difusión de los gases.

La corrosión

La resistencia a la corrosión de los metales intrínsecamente considerados como posibles materiales (envainado, por ejemplo) será a menudo determinante en la elección final para un medio dado.

Para reducir o evitar la acción de la corrosión se podrá actuar ya sea:

— sobre la composición del material por elementos aditivos apropiados;

[1] Véase también: 2.8. del capítulo *Los materiales combustibles nucleares.*

— sobre la pureza del medio líquido o gaseoso o su composición (inhibidores) ;
— sobre los dos simultáneamente.

c) Interacciones metal sólido-metal líquido

Se han observado cinco diferentes tipos de reacción:

1º disolución del sólido por el líquido;

2º disolución del líquido por el sólido: formación de solución sólida de los dos metales en la superficie del metal sólido;

3º penetración intercristalina por el líquido;

4º formación de compuestos intermetálicos de dos metales;

5º formación de compuestos químicos entre las impurezas del líquido y el metal sólido.

Para 1º y 2º hay transferencia de masa con disolución preferencial del metal sólido o de uno de sus constituyentes en la región caliente del circuito y depósito en la región fría.

La transferencia de masa debida a las variaciones de solubilidad (caso 1º) puede ser evitada aprovechando el caso 4º y provocando deliberadamente la formación superficial de compuestos estables.

El caso 3º es importante. Será necesario examinar los ataques intergranulares que se podrán producir en las zonas bajo esfuerzos, siendo estos ataques susceptibles de conducir a las vainas a un debilitamiento peligroso y a su ruptura por efecto de tensiones térmicas.

Observemos que la presencia de trazas de impurezas en el fluído calorífico puede activar o retardar la corrosión. El material de la vaina puede, por ejemplo, reducir las impurezas y en consecuencia, oxidarse.

Si el óxido es adherente, forma una capa protectora; si, por el contrario, es pulverulento, la corrosión será acelerada.

Las impurezas del fluído portador de calor pueden, por el contrario, reducir una capa de óxido protector inicialmente sobre la vaina; aquí la corrosión todavía será acelerada.

Las impurezas más molestas son *el hidrógeno* y los *compuestos sulfurados* en los gases y los *óxidos* en los metales líquidos.

d) Influencia de la irradiación

En los casos de los contactos "metal sólido-metal líquido" la influencia de la irradiación es importante, especialmente cuando un mecanismo de inhibición pone en acción un fenómeno superficial.

En los casos de las reacciones "sólido-agua", las velocidades de corrosión son acrecentadas debido a las siguientes causas:

— El hidrógeno atómico que se forma presenta el riesgo de su posible intervención sobre las leyes de corrosión de los materiales, y también actúa frecuentemente sobre ciertas de sus características intrínsecas (ejemplo: fragilización);
— Los neutrones rápidos son capaces de deformar y desorganizar la red cristalina.

2.1.9. *Resistencia a las radiaciones*

La resistencia de un material metálico a las radiaciones a las cuales está sometido es un estudio difícil, cuyos resultados son relativamente divididos.

Así, se recomienda conservar una prudencia muy grande en cuanto a la extensión o la generalización, a los otros parámetros o materiales, de los resultados experimentales obtenidos para un parámetro físico o un material dado. Se puede decir que eso es imposible.

Fuera de la influencia de los neutrones hay que notar aquella, muy importante, de los rayos γ.

Observación importante: En la característica de irradiación es importante distinguir los dos factores siguientes:

— el flujo de neutrones o potencia del reactor;
— el tiempo.

No es evidente, en el caso de los efectos de rayos sobre los materiales, que haya una relación de reciprocidad. Por ejemplo, la característica de irradiación "$n\ v\ t$" admite implícitamente que un material dado, irradiado en un flujo definido Φ, durante un tiempo t, sufrirá la misma suerte (efectos análogos) que un material idéntico irradiado bajo un flujo mitad $\Phi/_2$ durante un tiempo doble, 2 t.

Para los reactores comunes, en los cuales los flujos de neutrones térmicos están comprendidos entre 10^{12} y 10^{13} neutrones/cm^2/s parece que esta ley de reciprocidad fuera aplicable.

Por el contrario, para los reactores a neutrones rápidos o a alto flujo, hay que hacer varias excepciones al respecto. Aparece necesario, cuando se hacen las experiencias, medir el flujo y el espectro de energía de los neutrones en el curso de la irradiación; esta operación es compleja.

De un lugar de experimentación a otro es difícil efectuar una comparación válida entre los resultados obtenidos.

Notemos que tal lugar puede ser o un reactor o un lugar fuera del reactor. La envoltura del material ensayado no es el mismo.

Modificación de las características mecánicos (durezas, tracción, resistencia).

Todo ocurre, desde el punto de vista del efecto de la irradiación, como si el metal estuviera martillado; sin embargo, *este tipo de martillado* difiere del obtenido por deformación plástica, *del hecho de que él es isótropo;* el martillado por deformación mecánica tiende a la formación de texturas (orientación preferencial).

La dureza después de la irradiación crece, así como el límite elástico y la carga de ruptura; el alargamiento de la ruptura decrece.

2.2. Los moderadores y los reflectores

2.2.1. *Aspecto nuclear*

Recordemos la definición de los moderadores y de los reflectores, objetos que por destinación están íntimamente ligados a las reacciones en cadena:

— *Un moderador es una sustancia utilizada en los reactores nucleares para reducir la energía cinética de los neutrones mediante colecciones de difusión y sin captura apreciable.*

— *Un reflector* es una sustancia que *refleja una radiación* incidente. En la tecnología de los reactores nucleares este término está habitualmente reservado para designar una *parte del reactor*, colocada en el *borde del núcleo*, con el objeto de *reenviarlos*, por colisiones de *difusión*, de los *neutrones que se escapan de allí.*

Se encuentran a menudo los reactores de moderador y reflector idénticos, es decir, sin solución de continuidad (caso del grafito).

El dominio de estas sustancias pertenece, por consiguiente, especialmente al dominio de los *reactores térmicos* (no se considera más que el caso de los reactores heterogéneos).

Sin embargo, importará estudiar *la acción de los neutrones rápidos* sobre estas sustancias [1].

De allí, limitándose a las propiedades generales requeridas, objeto de aquella parte, hay que recordar que, desde el punto de vista nuclear, la elección de un moderador está íntimamente ligada al tipo de combustible nuclear utilizado.

A título de ejemplo, si el agua pesada es compatible con el uranio natural para la realización industrial de los reactores de potencia, por el contrario, el agua liviana impone la utilización de combustible enriquecido en U 235.

La comparación entre los moderadores puede ser hecha a partir de sus características nucleares, tales como las presentadas en el anexo 2.2.A. y cuya definición es recordada para memoria.

Se puede observar en este cuadro la diferencia existente entre las dos calidades de agua pesada.

Dadas las muy grandes diferencias de las secciones eficaces de difusión y de absorción del hidrógeno y del deuterio, es suficiente una parte muy pequeña, del orden de uno por mil, de agua común en el agua pesada para que las constantes de difusión del agua pesada sean completamente modificadas. El agua pesada, de calidad nuclear corriente, aquí indicada, contiene 2,6 núcleos de hidrógeno por mil de deuterio.

Las características del agua pesada dependen, por lo tanto, particularmente del título isotópico.

Ese cuadro hace resaltar igualmente algunas relaciones notables:

— el poder de moderación del agua pesada, $\xi\Sigma_s$, es aproximadamente:
— 7 veces más débil que el del agua liviana;
— 3 veces más elevada que el del grafito.

Para este mismo moderador, la sección macroscópica eficaz de captura es del orden de:

[1] Caso del efecto WIGNER sobre el grafito, por ejemplo.

— 300 veces inferior a la del agua liviana;
— 3 a 4 veces inferior a la del grafito;
— 15 veces inferior a la del berilio.

Además ella tiene, con respecto a los otros moderadores, un poder de moderación muy superior.

El conjunto de estas propiedades hace que el agua pesada aparezca como un moderador excelente.

Un análisis de conjunto de las diferentes propiedades de los moderadores conduce a clasificar a éstos por *orden de mérito decreciente*, de la siguiente manera:

— agua pesada
— berilio y su óxido
— grafito
— agua común
— hidrocarburos.

Es importante notar que la superioridad del agua pesada como moderador se resume en realidad a un balance neutrónico muy favorable.

Sin embargo, la elección del agua pesada, *tomada como ejemplo*, trae consigo varias consecuencias:

— costo elevado, de donde hay que elegir el valor de la potencia volumétrica en el núcleo si se desea que no sea prohibitivo el precio del agua pesada invertida;
— hay que tener en cuenta, en la evaluación de ese precio, por lo menos los siguientes factores:
  — el rendimiento del reactor;
  — la cantidad de agua pesada inmobilizada;
  — la relación del peso del agua pesada al del uranio en el núcleo, competible con buenas condiciones neutrónicas.

Estas observaciones se aplican en conjunto a los otros moderadores; algunos parámetros pueden invertir su influencia al pasar de un moderador a otro. Así, el costo del grafito y el del agua liviana permanecen inferiores al del agua pesada; la elección del agua liviana ocasiona, debido a su fuerte sección de captura, el empleo de U enriquecido, como ya se ha señalado. El precio de este último interviene, por lo tanto, en primer lugar.

Tendremos ocasión de precisar posteriormente estos puntos cuando estudiemos las líneas de reactores. Nos limitaremos principalmente aquí al estricto problema de materiales.

2.2.2. *Aspecto estructural*

Los moderadores precitados se agrupan, desde el punto de vista estructural, en dos grandes clases:

— los líquidos (H_2O, D_2O, hidrocarburos) ;
— los sólidos.

Los líquidos necesitan, naturalmente, debido al hecho que ellos no aseguran su propia permanencia, como en el caso del grafito, el empleo de estructuras en el núcleo; particularmente [1] para el agua pesada.

De esto resulta que cuando se estudie el balance neutrónico del núcleo, las pérdidas ocasionadas por esas estructuras deberán tenerse en cuenta.

Los líquidos presentan la ventaja de facilitar el ajuste de sus características (lo que implica un gasto suplementario en el curso de la explotación, pero relativamente mínimo) con la ayuda de un circuito de depuración reservado al efecto (mantenimiento del título isotónico, eliminación de las impurezas en suspensión).

Los moderadores sólidos, de colocación permanente, deben, por lo mismo, sufrir importantes series de pruebas sobre su comportamiento estructural.

2.2.3. *Propiedades químicas. Comportamiento bajo irradiaciones*

Cualquiera que sea el moderador elegido, él debe presentar, como ya hemos visto:

— una buena compatibilidad con los objetos que están en contacto con él (reacciones, corrosión), siendo susceptibles de ser empleados los inhibidores.

El comportamiento bajo el efecto de los neutrones y diversas

[1] Notemos que para el grafito algunas estructuras son indispensables para evitar toda distorsión nociva del nucleo (corse, por ejemplo).

radiaciones no debe ser perjudicial para la buena resistencia de los moderadores.

La modificación de los cuerpos compuestos, en particular los líquidos, bajo el efecto de tales radiaciones, debe ser perfectamente precisada "a priori" y seguida en el curso de funcionamiento del reactor.

Los líquidos orgánicos están dotados de una ventaja no despreciable: ausencia casi total de activación y muy débil función de agente de corrosión (esta última propiedad autoriza el mpleo, en ciertos circuitos, de materiales poco costosos).

2.3. Los fluidos portadores de calor

Los fluidos caloríferos se dividen en dos categorías:

— los gases, utilizados en los reactores térmicos;
— los líquidos, utilizados en los reactores térmicos; los metales líquidos son particularmente adaptados a los reactores rápidos.

2.3.1. *Los gases*

Los gases utilizadoos como refrigerantes son bastante numerosos:

aire	nitrógeno	mezcla He-Ne
helio	CO_2	etc.

Cualquiera que sea el gas utilizado, *su presión es una característica importante.* En general se busca aumentarla [1].

De todos los gases utilizados, *sólo el aire* puede ser empleado en circuito abierto, dada la cantidad ilimitada de que se dispone.

Se ha utilizado desde el comienzo en la línea de reactores de baja potencia que utilizan el uranio natural y como moderador el grafito.

No volveremos a mencionarlo; señalamos solamente que, en el curso de su pasaje por el reactor, él llega a ser suficientemente radioactivo como para que su evacuación sea efectuada a través de una chimenea relativamente alta.

[1] El límite máximo depende, entre otras cosas, de las posibilidades de realización de la estructura que contiene el reactor y el fluido bajo presión (caso de cajones metálicos de grandes dimensiones).

Desde el punto de vista nuclear, un gas que no capture más que muy pocos neutrones es evidentemente muy interesante. Este es particularmente el caso primero del helio, después del anhidrido carbónico. Sin embargo es necesario, excepto para el He, integrar todos los efectos posibles de captura en la investigación del balance neutrónico del núcleo.

En cuanto a las *propiedades químicas*, estos gases se pueden presentar relativamente inertes frente a las superficies lamidas. El CO_2, por ejemplo, tiene una inercia química relativamente grande, mientras la temperatura no llegue a ser la suficiente para que él reduzca al grafito. Además, su degradación propia bajo radiación es generalmente débil.

El comportamiento general bajo temperatura es satisfactorio en el sentido de que las transformaciones posibles se efectúen a alta temperatura (no alcanzadas por el gas en los reactores actuales).

Señalemos que el empleo simultáneo de un gas refrigerante y de un moderador líquido es completamente posible; este estado de cosas crea un problema suplementario de estanqueidad.

2.3.2. *Los líquidos*

Los líquidos portadores de calor son los *metales líquidos*, los cuerpos tales como *agua pesada o liviana, líquidos orgánicos* y todavía, al menos teóricamente, *el combustible líquido* por sí mismo. A este último nos referiremos en los diversos reactores.

a) Caso de líquidos: agua pesada o liviana y compuestos orgánicos

Anteriormente habíamos bosquejado las propiedades generales requeridas para estas sustancias. Notemos que el parámetro temperatura se vuelve muy importante (comportamiento de ciertos líquidos orgánicos).

Agregaremos solamente aquí que la compatibilidad del líquido refrigerante con el moderador líquido y las estructuras necesarias exige ser examinado de cerca en relación con aquella de este mismo líquido frente a los materiales de envainado.

Notemos que las funciones de calorífero y de moderador pueden ser simultáneamente reemplazadas por un líquido de un solo tipo sin que por ello haya sistemáticamente mezcla de dos volúmenes de fluido.

(*Continuará*)

BIBLIOGRAFIA

"Advances in the Astronautical Sciences". Proceedings of the Sixth Annual Meeting of the American Astronautical Society, volumen 6. The MacMillan Co., New York, 1961, 898 páginas, con tablas, gráficos e ilustraciones.

El volumen ofrece el texto de 57 trabajos presentados a la Sexta Reunión Anual de la Sociedad Norteamericana de Astronáutica, que tuvo lugar en la ciudad de Nueva York entre el 18 y el 21 de enero de 1960.

En la introducción se incluyen tres conferencias y un debate del panel sobre "Cuándo estará el hombre en el espacio". Las nueve partes en que se divide la obra son las siguientes: 1. Comunicaciones en el espacio; 2. Propulsión; 3. Guiado y control; 4. Astrobiología y medicina espaciales; 5. Mecánica del vuelo espacial; 6. Diseño del vehículo espacial; 7. Vehículos espaciales y reentrada; 8. Aplicaciones de sistemas astronáuticos, y 9. Física del espacio.

Si bien es de suponer, dado el tiempo transcurrido, que nuevos avances se habrán hecho en estos temas, el libro es de extraordinario interés para los especialistas y de muy alto nivel científico. El aparato matemático es abundante y el tratamiento de los problemas abordados sumamente serio.

Para dar una idea al lector sobre la índole de los trabajos, citaremos algunos títulos de los que componen las partes 2 y 9: "Misiones espaciales para sistemas de propulsión iónica"; "Revista de fuentes iónicas para propulsión eléctrica"; "La aplicación de teoremas integrales en magnetohidrodinámica"; "El efecto de los campos magnéticos no uniformes en el flujo interno de los fluidos conductores", etc. Cada trabajo lleva, al comienzo, su correspondiente resumen. — *Emilio L. Díaz.*

BIONICS SYMPOSIUM. Short paper reprints, Research and Technology Division, Aerospace Medical Division, U. S. Air Force Systems Command, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio. Mayo de 1966.

Este volumen contiene los resúmenes de los trabajos presentados entre el 3 y el 5 de mayo de 1966, al Simposio de Biónica, que tuvo lugar en la Base Aérea de Wright-Patterson, Ohio.

En razón de la abundancia de material sólo destacaremos algunos temas.

Los sistemas biológicos y la elaboración de los correspondientes modelos para investigar su comportamiento, abarcan trabajos sobre problemas específicos: membrana, retina, redes neuronales, codificación nerviosa, audición, etc.

Los autómatas, el aprendizaje, el reconocicmiento de formas y otros tópicos de la investigación cibernética, son abordados desde varios puntos de vista.

Algunos estudios tratan problemas relacionados con el vuelo y la exploración del espacio.

El conjunto de las contribuciones demuestra el extraordinario valor que tiene el trabajo convergente de ingenieros, físicos, matemáticos, biólogos, fisiólogos y médicos. — *M. Valentinuzzi.*

Buenos Aires, provincia. Comisión de Investigación Científica. "Indice Bibliográfico de Estratigrafía Argentina", editado bajo la dirección del doctor Angel V. Borrello, La Plata, 1965, 638 páginas.

Se trata de un repertorio bibliográfico de la estratigrafía de nuestro país, que contiene unas 4.500 citas comentadas en casi su totalidad, clasificadas en 12 secciones así: Precámbrico (Zardini), Cámbrico (Borrello), Ordovícico (Turner), Silúrico (Castellano), Devónico (Furque), Carbónico (Amos), Pérmico (Pernas), Triásico (Cuerda), Jurásico (Schauer), Cretácico (De Ferraris), Terciario (Licciardo) y Cuartario (Xicoy).

La obra es el resultado de una muy ponderable labor y de gran utilidad para todo aquel que deba realizar estudios en los cuales intervenga la estratigrafía. Contiene casi todas las obras, publicadas e inéditas, existentes en el país. — *Emilio L. Díaz.*

Romero, Francisco. "Filosofía de ayer y de hoy", Aguilar S. A. de Ediciones. Madrid, 1960, 306 páginas.

Contiene, esta obra, una colección de escritos del autor sobre temas de historia de la filosofía, en especial sobre tópicos aún en discusión o que se hallan muy alejados de cualquier solución satisfactoria.

El prólogo, de Antonio Rodríguez Huescar, (págs. 11 a 75) da noticia y comenta las ideas filosóficas de Romero; se refiere, en especial, a su "Teoría del Hombre" y a su concepción de la realidad en cuatro estratos o estadíos: inorgánico, el de la vida, el de la intencionalidad o sea la conciencia y el del espíritu. La realidad está compuesta de naturaleza y espíritu y es presidida o, mejor dicho, está consubstanciada con la noción de trascendencia entre los estadíos, que culmina en la trascendencia total y absoluta del espíritu.

El contenido de la obra revela bien la mente penetrante de Romero, su prosa fluída y su hábil manejo y conocimiento del idioma. — *Emilio L. Díaz.*

Bean, B. R. and Dutton, E. J. "Radio Meteorology", National Bureau of Standards, Monograph 92, U.S. Goverment Printing Office, Washington D.C. 20402, 1966, 435 páginas con ilustraciones.

La obra reune el trabajo realizado en radiometeorología, en los últimos diez años, por el Laboratorio Central de Radiopropagación (C.R.P.L.) del Na-

tional Bureau of Standards. Durante esa década se dio, en escala internacional, un gran impulso a los estudios referentes a los efectos de la atmósfera inferior sobre la propagación de las ondas radioeléctricas. El esfuerzo del grupo del C.R.P.L., fue concentrado en la radiorrefracción, así como sobre la estructura del índice de refracción de la atmósfera inferior, tanto en escala sinóptica como climática.

De esos aspectos trata el presente volumen, el que incluye capítulos relativos a los parámetros radiometeorológicos y absorción de las radioondas por los varios constituyentes de la atmósfera inferior, incluyendo también resultados obtenidos en otros laboratorios, tanto norteamericanos como de otros países.

El libro es de sumo interés para todos aquellos que trabajan en radiopropagación, ya sean investigadores o empresas de radiodifusión y/o de comunicaciones.

Los nueve capítulos del tomo incluyen:

El índice de radiorrefracción del aire; Medida del índice de radiorrefracción; Refracción troposférica; Climatología "N"; Radiometeorología sinóptica; Parámetros radiometeorológicos de más allá del horizonte; Atenuación de radioondas; Aplicación de modelos de refracción troposférica y de índices de refracción; Cartas radiometeorológicas, gráficos, tablas y ejemplos de cómputo. — *Emilio L. Díaz.*

COMUNICÁRI DE GEOGRAFIE, Volumen II, Societatéa de Stiînte Naturale si Geografie din Republica Populara Romina, Bucarest, 1965, 347 páginas (en rumano con resúmenes en ruso y en inglés).

El contenido (todo referido a Rumania) ha sido dividido en dos secciones, geografía física y geografía económica. La primera comprende 17 trabajos y la segunda 15.

Entre los artículos de geografía física se encuentran estudios sobre interacción e interdependencia de los elementos del manto geográfico, deslizamientos de tierra, notas geomorfológicas sobre el valle del Danubio, investigaciones hidrológicos e hidrográficas, aspectos climáticos, etc.

En la otra sección, geografía económica, se incluyen trabajos sobre relaciones entre los factores geográfico-económicos y las poblaciones, relaciones entre la geografía y la agricultura, industria y cultivos, desarrollos territoriales, etc. — *Emilio L. Díaz.*

"COMUNICÁRI DE GEOLOGIE", Volumen III. Societatéa de Stiinte Naturale si Geografie din Republica Populara Romina, Bucarest, 1965, 297 páginas.

El volumen está constituido por 19 trabajos, de diferentes investigadores, sobre problemas y tópicos geológicos del territorio rumano, en especial temas relativos a procesos y depósitos sedimentarios.

Los trabajos llevan incorporados resúmenes en ruso y en inglés, al final de los mismos. — *Emilio L. Díaz.*

Correo Argentino Central « B »
Franqueo pagado Concesión N° 1186
Tarifa reducida Concesión N° 6247

Las importantes obras que SEGBA permanentemente debe realizar, demandan una cuidadosa programación y trabajos a largo plazo, además de una ayuda financiera indispensable. Sólo con ella podrá SEGBA lograr el objetivo que es su permanente preocupación: Brindar un eficiente servicio a toda su clientela.

segba

SERVICIOS ELECTRICOS DEL GRAN BUENOS AIRES S. A.